

Catalytic composition, useful for the (co)dimerization/oligomerization of an olefin, is in the form of a solution comprising an zero-valent nickel complex, an acid and an ionic liquid

Publication number: FR2835447
Publication date: 2003-08-08
Inventor: LECOQ VINCENT; OLIVIER BOURBIGOU HELENE
Applicant: INST FRANCAIS DU PETROL (FR)
Classification:
- international: *B01J31/02; B01J31/18; C07C2/26; B01J31/28; B01J31/02; B01J31/16; C07C2/00; B01J31/26; (IPC1-7); B01J31/22; B01J31/02; C07C2/32; B01J31/22; B01J103/64*
- european: B01J31/02E; B01J31/18B; C07C2/26
Application number: FR20020001250 20020204
Priority number(s): FR20020001250 20020204

[Report a data error here](#)

Abstract of FR2835447

A catalytic composition is in the form of a solution comprising at least one zero-valent nickel complex, at least one acid and at least one ionic liquid that is liquid below 150 degreesC. A catalytic composition (I) is in the form of a solution comprising: (A) at least one zero-valent nickel complex; (B) at least one acid of formula $H+X^-$ (1); and (C) at least one ionic liquid of formula $Q+A^-$ (2) that is liquid below 150 degreesC. X^- , A^- = anion; Q^+ = quaternary ammonium, phosphonium and/or sulfonium An Independent claim is included for a process for the dimerization, co-dimerization or oligomerization of at least one olefin, comprising ethylene, propylene, n-butene and/or n-pentene optionally diluted by an alkane or fractions from catalytic cracking or steam cracking, by means of the catalyst composition (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 835 447

②① N° d'enregistrement national : **02 01250**

⑤① Int Cl⁷ : B 01 J 31/22, B 01 J 31/02, C 07 C 2/32 // (B 01 J 31/22, 103:64)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.02.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.08.03 Bulletin 03/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : LECOQ VINCENT et OLIVIER BOUR-
BIGOU HELENE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ COMPOSITION CATALYTIQUE POUR LA DIMERISATION, LA CO-DIMERISATION ET L'OLIGOMERISATION DES OLEFINES.

⑤⑦ Une composition catalytique utilisable pour la dimérisation, la co-dimérisation ou l'oligomérisation des oléfines comprend:

- au moins un complexe du nickel zérovalent,
- au moins un acide de formule H^+X^- où X^- représente un anion,
- et au moins un liquide ionique de formule générale Q^+A^- où A^- est un anion identique à X^- ou différent de X^- .

FR 2 835 447 - A1



La présente invention concerne la dimérisation, la co-dimérisation ou l'oligomérisation des oléfines. Elle concerne plus particulièrement une composition catalytique destinée à catalyser les réactions mises en œuvre dans ces procédés.

5 Les oléfines- α linéaires, spécialement celles qui contiennent de 4 à 10 atomes de carbone, utilisées comme co-monomères pour la fabrication des polyéthylènes basse densité (LLDPE) ou comme intermédiaires dans la production de détergents ou lubrifiants, connaissent une forte croissance économique. La plupart des procédés industriels de production d' α -oléfines sont
10 des procédés d'oligomérisation de l'éthylène catalysés par des complexes de métaux de transition (Ni, Ti, Zr) ou AlEt_3 (Alpha Olefins Applications Handbook, G.R. Lapin and J.D. Sauer Eds. M. Dekker, NY, 1989). La plupart de ces procédés conduisent à des distributions d'oléfines- α larges : de C_4 à C_{20}^+ .

On assiste depuis quelque temps à une recherche incessante pour trouver
15 de nouveaux systèmes catalytiques qui permettent d'accéder à des distributions d'oléfines plus étroites, par exemple permettant d'optimiser la formation de C_4 - C_{10} , et qui soient plus sélectifs en oléfines- α linéaires et plus actifs.

Il a été plus récemment montré (S. Svejda et coll. Organometallics, 1999, 18, 65-74 ; WO-A-96/02 310 ; WO-A-00/10 945 ; US-A-5,880,323) que les
20 systèmes comportant un complexe du nickel associé à des ligands azotés de type diimine- α en présence d'un acide de Lewis ou d'un acide de Brønsted, mais plus particulièrement un dérivé de l'aluminium tel qu'un aluminoxane ou un chlorure d'alkylaluminium, permettaient de catalyser l'oligomérisation de l'éthylène en α -oléfines linéaires. Cependant, dans ces systèmes, les quantités d'aluminoxane
25 utilisées sont généralement élevées (plus de 100 équivalents par mole de nickel) et la distribution des oléfines formées est généralement large : de C_4 à C_{20} , avec une constante de Schulz-Flory supérieure à 0,6.

Par ailleurs, les complexes neutres du nickel comportant des ligands chélates de type P-O ont été utilisés comme précurseurs dans le procédé "SHOP"
30 de Shell pour l'oligomérisation de l'éthylène en oléfines- α linéaires en C_4 - C_{20}^+ depuis plus de 20 ans. La particularité de ce procédé est que le complexe du nickel est dissous dans un solvant polaire, de type diol comme le butanediol-1,4, dans lequel les produits de la réaction sont très peu miscibles. Cette mise en œuvre en milieu biphasique permet de séparer les produits par décantation et de
35 recycler le catalyseur.

Le brevet français FR-B-2 611 700 décrit l'utilisation de liquides à caractère ionique formés d'halogénures d'aluminium et d'halogénures d'ammonium quaternaires comme solvants de complexes organométalliques du nickel pour la catalyse de dimérisation des oléfines. L'utilisation de tels milieux non miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques, en particulier avec les produits issus de la dimérisation des oléfines, permet une meilleure utilisation des catalyseurs homogènes. De plus, ces milieux peuvent être utilisés avec des complexes organométalliques, réactifs en présence de composés protiques tels que les diols décrits dans le procédé "SHOP".

Dans le brevet US-A-5 104 840 est décrite une composition liquide à caractère ionique résultant de la mise en contact d'halogénures d'ammonium quaternaires et/ou d'halogénures de phosphonium quaternaires avec des dihalogénures d'alkylaluminium et éventuellement en outre un trihalogénure d'aluminium. Ce même brevet décrit l'utilisation de ces milieux comme solvants de complexes de métaux de transition, notamment des complexes du nickel ne contenant pas de liaison nickel-carbone, qui sont transformés en catalyseurs d'oligomérisation des oléfines.

Il a maintenant été trouvé une nouvelle composition catalytique sous forme d'une solution qui comprend au moins un complexe du nickel zérovalent, au moins un acide de formule H^+X^- où X^- représente un anion, et au moins un liquide ionique de formule générale Q^+A^- , où Q^+ représente un cation ammonium quaternaire et/ou un cation phosphonium quaternaire et/ou un cation sulfonium et A^- est un anion identique à X^- ou différent de X^- et représente tout anion susceptible de former avec Q^+ un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous 150 °C.

Cette nouvelle composition catalytique permet de dimériser, de codimériser et d'oligomériser les oléfines.

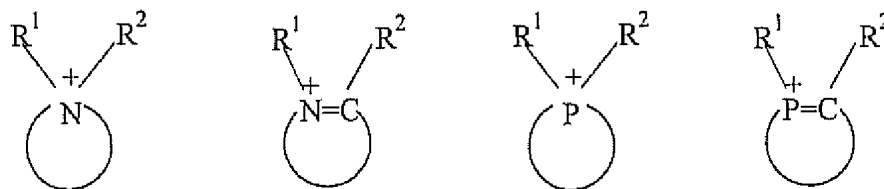
Les composés du nickel utilisés selon l'invention sont des complexes du nickel zérovalent. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer le nickel bis (cycloocta-1,3-diène), le nickel bis (cyclooctatétrène), le nickel bis (cycloocta-1,3,7-triène), le bis (o-tolylphosphito)nickel(éthylène), le nickel tétrakis (triphenylphosphite) et le nickel bis (éthylène).

Dans le liquide ionique non-aqueux de formule générale Q^+A^- , l'anion A^- est de préférence choisi parmi les anions nitrate, sulfate, phosphate, acétate, halogénoacétate, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate,

hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates (par exemple méthylsulfonate), perfluoroalkylsulfonates (par exemple trifluorométhylsulfonate), bis (perfluoroalkylsulfonyl) amidures (par exemple amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyl de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$), le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyl de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$, arènesulfonates, éventuellement substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, les anions carboranes, ainsi que l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués.

Les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondent de préférence aux formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou aux formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$ où R^1, R^2, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4+$), de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène, ou des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryle ou aralkyle, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Les cations ammonium et/ou phosphonium peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence 5 à 6 atomes, et R^1 et R^2 sont définis comme précédemment.

Le cation ammonium ou phosphonium quaternaire peut en outre répondre à l'une des formules générales :

$R^1R^2+N=CR^3-R^5-R^3C=N^+R^1R^2$ et $R^1R^2+P=CR^3-R^5-R^3C=P^+R^1R^2$
 dans lesquelles R^1, R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène. Parmi les groupements R^1, R^2, R^3 et R^4 , on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle secondaire, butyle tertiaire, butyle, amyle, phényle ou

benzyle ; R^5 pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

Le cation ammonium et/ou phosphonium Q^+ est choisi de préférence dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le diéthyl-pyrazolium, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le triméthylphényl-ammonium, le tétrabutylphosphonium, le tributyl-tétradécyl-phosphonium.

Les cations sulfonium considérés comme cations Q^+ selon l'invention ont pour formule générale $SR^1R^2R^3+$, où R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun des restes hydrocarbyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles, alkaryles ou aralkyles, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemples des sels utilisables selon l'invention, on peut citer l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthylpyridinium, le fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de triéthylsulfonium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de triméthyl-phénylammonium et le tétrafluoroborate de tétrabutylphosphonium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Les acides utilisés selon l'invention sont définis comme étant des composés organiques susceptibles de donner au moins un proton. Ces acides ont pour formule H^+X^- dans laquelle X^- représente un anion.

Les anions X^- sont de préférence choisis parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate), perfluorosulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), fluorosulfonate, sulfates, phosphates, perfluoroacétates (par exemple le trifluoroacétate), perfluorosulfonamides (par exemple l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyle de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$), fluorosulfonamides, perfluoro-sulfométhides (par exemple le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle de

formule $C(CF_3SO_2)_3^-$), les anions carboranes, ainsi que l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués.

Les acides H^+X^- utilisés selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

5 Les composés entrant dans la composition catalytique selon l'invention peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Le mélange peut se faire par une simple mise en contact, suivie d'une agitation jusqu'à formation d'un liquide homogène. Ce mélange peut être fait en dehors du réacteur de dimérisation ou d'oligomérisation ou de préférence dans ce réacteur.

10 D'une façon générale, la composition catalytique peut contenir un solvant organique tel qu'un composé hydrocarboné, par exemple un alcane ou un hydrocarbure aromatique, ou encore un solvant chloré.

La concentration du composé du nickel dans le liquide ionique est avantageusement comprise entre 0,01 mmole par litre de liquide ionique et 500
15 mmoles par litre, de préférence entre 0,05 et 100 mmoles par litre.

Les oléfines susceptibles d'être dimérisées, codimérisées ou oligomérisées par les compositions catalytiques selon l'invention sont plus particulièrement l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seules ou en mélange (co-dimérisation), pures ou diluées par un alcane, telles qu'on les trouve dans des
20 « coupes » issues des procédés de raffinage du pétrole, comme le craquage catalytique ou le craquage à la vapeur.

La réaction catalytique de dimérisation ou d'oligomérisation des oléfines peut être conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu, avec un ou plusieurs étages de réaction. Une vigoureuse agitation doit assurer un
25 bon contact entre le ou les réactifs et le mélange catalytique. La température de réaction peut être de -40 à +150 °C, de préférence de -10 à +100 °C. On peut opérer au-dessus ou en dessous de la température de fusion du milieu, l'état solide dispersé n'étant pas une limitation au bon déroulement de la réaction. La chaleur engendrée par la réaction peut être éliminée par tous les moyens connus
30 de l'homme du métier.

La pression peut aller de la pression atmosphérique à 70 MPa. Les produits de la réaction et le (ou les) réactif(s) qui n'a (ont) pas réagi est (sont) séparé(s) du système catalytique par simple décantation, puis fractionné(s).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée. Dans ces exemples, on utilisera les abréviations suivantes :

- BMI : butyl-3-méthyl-1-imidazolium ;
- NTf₂ : N(CF₃SO₂)₂⁻ ;
- COD : cyclooctadiène.

EXEMPLE 1 : Oligomérisation de l'éthylène à partir d'un complexe de nickel(0) en présence d'acide [H(Et₂O)₂]⁺ [(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻ dans un sel BMI-NTf₂.

Un réacteur Grignard est séché sous vide (1 Pa) à 90 °C pendant 4 heures, puis refroidi jusqu'à température ambiante sous pression d'éthylène (2,8 MPa).
Après dépressurisation, on introduit à la seringue une solution de Ni(COD)₂ (commercialisé par la société STREM), utilisé sans autre purification (28 mg, 0,1 mmole) dans 5 mL de toluène distillé. Le réacteur est alors fermé, mis sous pression d'éthylène (1,0 MPa), et la solution est agitée pendant 10 min à température ambiante. Après dégazage jusqu'à pression atmosphérique, une solution d'acide [H(Et₂O)₂]⁺ [(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻ (Brookhart et coll., *Organometallics* 1992, 11, 3920-3922) (101 mg, 0,1 mmole) dans 5 mL de sel fondu BMI-NTf₂ est ajoutée au moyen d'une seringue à la solution de nickel(0). Le réacteur est alors mis sous pression d'éthylène (2,8 MPa) et la solution agitée (750 tours/min) pendant une heure à 25 °C.

La phase gaz est volumée par un débitmètre et récupérée dans un ballast. Le réacteur est ouvert à -5 °C et le mélange liquide biphasique rapidement distillé et pesé. Les phases gaz et liquide (tête de distillation) sont analysées par GPC (colonne capillaire PONA, injecteur à 250 °C, programme de température : 35 °C/10 min, 5 °C/min, 70 °C/10 min, 10 °C/min, 270 °C/10 min).

La masse d'oligomères formés est de 15,8 g (2687 g d'oligomères par gramme de nickel) répartis de la manière suivante : C₄ : 60 % (dont 33 % de butène-1), C₆ : 35 % (dont 8 % d'hexène-1), C₈ : 5 % (pas d'octène-1 détecté).

EXEMPLE 2 : Oligomérisation de l'éthylène à partir d'un complexe de nickel(0) en présence d'acide [H(Et₂O)₂]⁺ [(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻ dans un sel BMI-SbF₆.

Un réacteur Grignard est séché sous vide (1 Pa) à 90 °C pendant 4 heures, puis refroidi jusqu'à température ambiante sous pression d'éthylène (2,8 MPa). Après dépressurisation, on introduit à la seringue une solution de Ni(COD)₂ (6 mg, 0,02 mmole) dans 5 mL de toluène distillé. Le réacteur est alors fermé, mis sous pression d'éthylène (1 MPa), et la solution est agitée pendant 10 min à

température ambiante. Après dégazage jusqu'à pression atmosphérique, une solution d'acide $[H(Et_2O)_2]^+ [(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ (26 mg, 0,02 mmole) dans 5 mL de sel fondu BMI-SbF₆ est ajoutée au moyen d'une seringue à la solution de nickel(0). Le réacteur est alors mis sous pression d'éthylène (2,8 MPa) et la solution agitée (750 tours/min) pendant 180 min.

La phase gaz est volumée par un débitmètre et récupérée dans un ballast. Le réacteur est ouvert à -5 °C et le mélange liquide biphasique rapidement distillé et pesé. Les phases gaz et liquide (tête de distillation) sont analysées par GPC (colonne capillaire PONA, injecteur à 250 °C, programme de température : 35 °C/10 min, 5 °C/min, 70 °C/10 min, 10 °C/min, 270 °C/10 min).

La masse d'oligomères formés est de 28 g (23 810 g d'oligomères par gramme de nickel) répartis de la manière suivante : C₄ : 64 % (dont 34 % de butène-1), C₆ : 29 % (dont 8 % d'hexène-1), C₈ : 6 % (dont 3 % d'octène-1) et C₁₀ : 1 % (pas de décène-1 détecté).

EXEMPLE 3 : Oligomérisation de l'éthylène à partir d'un complexe de nickel(0) en présence d'acide HN(CF₃SO₂)₂ dans un sel BMI-NTf₂.

Un réacteur Grignard est séché sous vide (1 Pa) à 90 °C pendant 4 heures, puis refroidi jusqu'à température ambiante sous pression d'éthylène (2,8 MPa). Après dépressurisation, on introduit à la seringue une solution de Ni(COD)₂ (28 mg, 0,1 mmole) dans 5 mL de toluène distillé. Le réacteur est alors fermé, mis sous pression d'éthylène (10 bars), et la solution est agitée pendant 10 min à température ambiante. Après dégazage jusqu'à pression atmosphérique, une solution d'acide HNTf₂ (28 mg, 0,1 mmole) dans 5 mL de sel fondu BMI-NTf₂ est ajoutée par seringue à la solution de Nickel(0). Le réacteur est alors mis sous pression d'éthylène (2,8 MPa) et la solution agitée (750 tours/min) pendant 110 min à 25 °C.

La phase gaz est volumée par un débitmètre et récupérée dans un ballast. Le réacteur est ouvert à -5 °C et le mélange liquide biphasique rapidement distillé et pesé. Les phases gaz et liquide (tête de distillation) sont analysées par GPC (colonne capillaire PONA, injecteur à 250 °C, programme de température : 35 °C/10 min, 5 °C/min, 70 °C/10 min, 10 °C/min, 270 °C/10 min).

La masse d'oligomères formés est de 17 g (2891 g d'oligomères par gramme de nickel) répartis de la manière suivante : C₄ : 60 % (dont 32 % de butène-1), C₆ : 36% (dont 7 % d'hexène-1), C₈ : 4 % (dont 4 % d'octène-1).

EXEMPLE 4 : Oligomérisation de l'éthylène à partir d'un complexe de nickel(0) en présence d'acide $[H(Et_2O)_2]^+ [(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ dans un sel BMI-SbF₆.

On a opéré comme dans l'Exemple 2 à ceci près que le Ni(COD)₂ (14 mg, 0,05 mmole) dissous dans 5 mL de toluène et l'acide $[H(Et_2O)_2]^+ [(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ (55 mg, 0,05 mmole) dissous dans 5 mL de sel fondu BMI-SbF₆ sont pré-mélangés dans un tube de Schlenk sous argon avant d'être introduits dans le réacteur préalablement séché et mis sous pression atmosphérique d'éthylène.

Le réacteur est alors mis sous pression d'éthylène (2,8 MPa) et la solution agitée (750 tours/min) pendant 200 min à 25 °C.

La phase gaz est volumée par un débitmètre et récupérée dans un ballast. Le réacteur est ouvert à -5 °C et le mélange liquide biphasique rapidement distillé et pesé. Les phases gaz et liquide (tête de distillation) sont analysées par GPC (colonne capillaire PONA, injecteur à 250 °C, programme de température : 35 °C/10 min, 5 °C/min, 70 °C/10 min, 10 °C/min, 270 °C/10 min).

La masse d'oligomères formés est de 47 g (15 986 g d'oligomères par gramme de nickel) répartis de la manière suivante : C₄ : 61 % (dont 27 % de butène-1), C₆ : 30 % (dont 4 % d'hexène-1), C₈ : 8 % (dont 1 % d'octène-1) et C₁₀ : 1 % (pas de décène-1 détecté).

EXEMPLE 5 (comparatif) : Oligomérisation de l'éthylène à partir d'un complexe de nickel(0) en présence d'acide $[H(Et_2O)_2]^+ [(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ dans le toluène.

Un réacteur Grignard est séché sous vide (1 Pa) à 90 °C pendant 4 heures, puis refroidi jusqu'à température ambiante sous pression d'éthylène (2,8 MPa). Après dépressurisation, on introduit à la seringue une solution de Ni(COD)₂ (55 mg, 0,2 mmole) dans 10 mL de toluène distillé. Le réacteur est alors fermé, mis sous pression d'éthylène (1,0 MPa), et la solution est agitée pendant 10 min à température ambiante. Après dégazage jusqu'à pression atmosphérique, une solution d'acide $[H(Et_2O)_2]^+ [(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ (200 mg, 0,2 mmole) dans 10 mL de toluène est ajoutée par seringue à la solution de Nickel(0). Le réacteur est alors mis sous pression d'éthylène (2,8 MPa) et la solution agitée (750 tours/min) pendant deux heures.

La phase gaz est volumée par un débitmètre et récupérée dans un ballast. Le réacteur est ouvert à -5°C et le mélange liquide biphasique rapidement distillé et pesé. Les phases gaz et liquide (tête de distillation) sont analysées par GPC (colonne capillaire PONA, injecteur à 250°C , programme de température :
5 $35^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $70^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $270^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$).

La masse d'oligomères formés est de 3,6 g (306 g d'oligomères par gamme de nickel) répartis de la manière suivante : C_4 : 98 % (dont 75 % de butène-1), C_6 : 2 % (dont 37 % d'hexène-1).

EXEMPLE 6 : Oligomérisation du butène-1 à partir d'un complexe de nickel(0) en
10 présence d'acide $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+ [(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ dans un sel BMI-SbF₆.

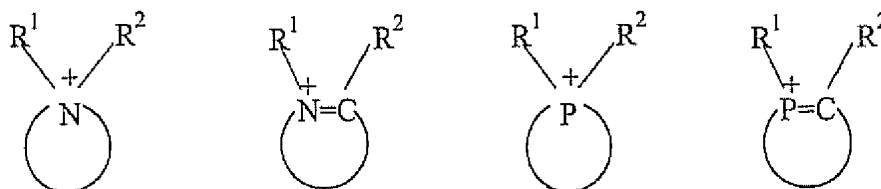
Un réacteur Grignard est séché sous vide (1 Pa) à 90°C pendant 4 heures, puis refroidi jusqu'à température ambiante sous argon. On injecte alors par seringue une solution de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (14 mg, 0,05 mmole) dans 5 mL de toluène, puis 30 mL de butène-1 (mélange à 95 % de butène-1 et 5 % de butane (étalon
15 interne)). On injecte ensuite par seringue une solution d'acide $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+ [(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ (50 mg, 0,05 mmole) dans 5 mL de BMI-SbF₆. La solution est agitée et la conversion suivie par prélèvements de la phase gaz. Après 320 minutes à 25°C , l'agitation est arrêtée, le réacteur dégazé puis refroidi à -5°C . Le mélange liquide est ensuite distillé sous vide statique, et la tête de distillation
20 analysée par GPC (colonne capillaire PONA, injecteur à 250°C , programme de température : $35^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $70^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $270^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$).

La conversion est de 49 %. On obtient 88 % d'octènes et 12 % de dodécènes.

REVENDICATIONS

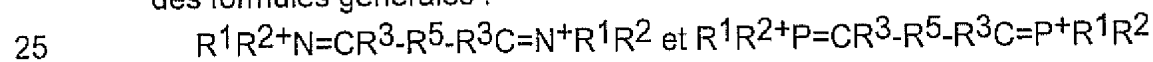
1. Composition catalytique sous forme d'une solution caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - au moins un complexe du nickel zérovalent,
 - 5 - au moins un acide de formule H^+X^- où X^- représente un anion et
 - et au moins un liquide ionique de formule générale Q^+A^- , où Q^+ représente un cation ammonium quaternaire et/ou un cation phosphonium quaternaire et/ou un cation sulfonium et A^- , identique ou différent de X^- , représente tout anion susceptible de former avec Q^+ un
 - 10 sel liquide à une température inférieure à 150 °C.
2. Composition catalytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit composé du nickel zérovalent est choisi parmi le nickel bis (cycloocta-1,3-diène), le nickel bis (cyclooctatétraène), le nickel bis (cycloocta-1,3,7-triène), le bis (o-tolylphosphito)nickel(éthylène), le nickel tétrakis (triphenylphosphite) et
- 15 le nickel bis (éthylène).
3. Composition catalytique selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que, dans la formule dudit acide de formule H^+X^- , l'anion X^- est choisi parmi les anions tétrafluoroborate, tétraalkylborates, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, alkylsulfonates, perfluorosulfonates, fluorosulfonate, sulfates,
- 20 phosphates, perfluoroacétates, perfluorosulfonamides, fluorosulfonamides, perfluorosulfométhides, les anions carboranes, ainsi que l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués.
4. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en
- 25 ce que, dans le liquide ionique de formule générale Q^+A^- , l'anion A^- est choisi parmi les anions nitrate, sulfate, phosphate, acétate, halogénoacétate, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, bis (perfluoroalkylsulfonyl) amidures, le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyl de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$, arènesulfonates,
- 30 arènesulfonates substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, les anions carboranes, ainsi que l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués.

5. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que, dans le liquide ionique de formule générale Q^+A^- , les cations Q^+ sont des cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondant à l'une des formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou à l'une des formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$, dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène, à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4+$, ou des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.
6. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que, dans le liquide ionique de formule générale Q^+A^- , les cations Q^+ sont des cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



- dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, et R^1 et R^2 identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène ou des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

7. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que, dans le liquide ionique de formule générale Q^+A^- , les cations Q^+ sont des cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires qui répondent à l'une des formules générales :



- dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène ou des groupements alkyles, saturés ou non saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et R^5 représente un reste alkylène ou phénylène.

8. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que, dans le liquide ionique de formule générale Q^+A^- , les cations Q^+ sont des cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires choisis dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le diéthyl-pyrazolium, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le triméthylphényl-ammonium, le tétra-butylphosphonium et le tributyl-tétradécyl-phosphonium.
9. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que, dans le liquide ionique de formule générale Q^+A^- , les cations Q^+ sont des cations sulfonium de formule générale $SR^1R^2R^3+$, où R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupement alkyle, saturé ou non saturé, cycloalkyle ou aromatique, aryle, alkaryle ou aralkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.
10. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le liquide ionique de formule générale Q^+A^- est choisi parmi l'hexafluorophosphate de N-butyl-pyridinium, le tétrafluoroborate de N-éthylpyridinium, le fluorosulfonate de pyridinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'amidure de bis-trifluorométhane-sulfonyle de triéthylsulfonium, l'hexafluoro-antimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluorométhylsulfonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluorophosphate de triméthyl-phénylammonium et le tétrafluoroborate de tétrabutylphosphonium.
11. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle contient un solvant organique choisi parmi les composés hydrocarbonés et les solvants chlorés.
12. Composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que la concentration du composé du nickel dans le liquide ionique est comprise entre 0,01 mmole par litre de liquide ionique et 500 mmoles par litre.
13. Procédé de dimérisation, de co-dimérisation ou d'oligomérisation d'au moins une oléfine au moyen d'une composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que ladite oléfine est choisie parmi l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seuls ou en mélange,

purs ou dilués par un alcane, et les coupes issues des procédés de craquage catalytique ou de craquage à la vapeur.

- 5 14. Procédé de dimérisation, de co-dimérisation ou d'oligomérisation d'au moins une oléfine selon la revendication 13 caractérisé en ce que la réaction est conduite en système fermé, en système semi-ouvert ou en continu, avec un ou plusieurs étages de réaction, sous vigoureuse agitation, à une température de -40 à +150 °C et sous une pression allant de la pression atmosphérique à 70 MPa.
- 10 15. Procédé de dimérisation, de co-dimérisation ou d'oligomérisation selon la revendication 14 caractérisé en ce que les produits de la réaction et le (ou les) réactif(s) qui n'a (ont) pas réagi étant séparé(s) du système catalytique par décantation, puis fractionné(s).

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 616024
FR 0201250

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 611 700 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR.) 9 septembre 1988 (1988-09-09) * page 2, ligne 1 - page 6, ligne 8 * * exemple 2 *	1,2,5-8, 12-15	B01J31/22 B01J31/02 C07C2/32
X	DE 199 01 524 A (WAFFENSCHMIDT HORST ;KEIM WILHELM (DE); WASSERSCHIED PETER (DE)) 20 juillet 2000 (2000-07-20) * exemple 4 *	1,3-5, 12-14	
A	HAGIWARA R ET AL: "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 105, no. 2, septembre 2000 (2000-09), pages 221-227, XP004210467 ISSN: 0022-1139 * le document en entier *	1,4-8,10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
			B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 octobre 2002		Zuurdeeg, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201250 FA 616024

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-10-2002
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2611700	A	09-09-1988	FR	2611700 A1	09-09-1988
DE 19901524	A	20-07-2000	DE	19901524 A1	20-07-2000